

特開平11-214038

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H01M 10/40

H01M 10/40

B

H01B 1/12

H01B 1/12

Z

// C08F 2/02

C08F 2/02

4/34

4/34

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-12211

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月26日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号

(72) 発明者 前田 紫織

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤井 孝則

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大前 要

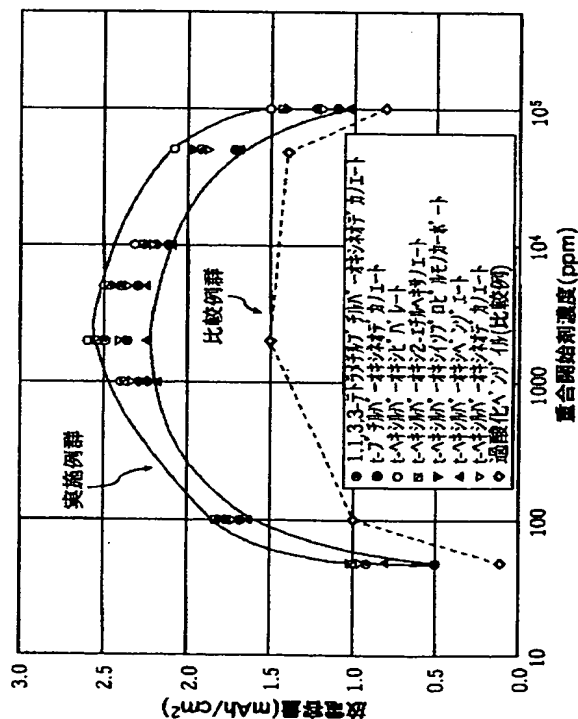
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル状高分子固体電解質電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 放電容量に優れ、サイクル劣化の少ない高性能なゲル状高分子固体電解質電池を提供する。

【解決手段】 正極とカーボン負極とを多孔質体を介して対向させ発電要素となし、この発電要素を外装体内に收容する工程と、発電要素の收容された上記外装体内に、重合性化合物と、電解液と、重合開始剤を含むプレゲル溶液を注入するプレゲル溶液注入工程と、プレゲル溶液が注入された上記外装体を加熱してプレゲル溶液をゲル化するゲル化工程とを備え、上記重合開始剤として1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエートよりなる群から選択されるものを用いることを特徴とするゲル状高分子固体電解質電池の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル状高分子固体電解質を介して正極とカーボン負極とが対向してなる発電体が外装体内に収容されたゲル状高分子固体電解質電池において、前記ゲル状高分子固体電解質は、

重合性化合物と、  
電解液と、

1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、  
t-ブチルパーオキシネオデカノエート、  
t-ヘキシルパーオキシピバレート、  
t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、  
t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、  
t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、  
t-ヘキシルパーオキシネオデカノエートよりなる群から選択される重合開始剤と、  
を含むプレゲル溶液が加熱硬化されてなるものであることを特徴とするゲル状高分子固体電解質電池。

【請求項2】 ゲル状高分子固体電解質を介して正極とカーボン負極とが対向してなる発電体が外装体内に収容されたゲル状高分子固体電解質電池において、  
上記ゲル状高分子固体電解質は、重合性化合物と電解質とを含むプレゲル溶液を外装体内で加熱硬化して電解液を高分子の網状構造内に保持させたものであり、かつ前記正極およびカーボン負極と一体的に形成されていることを特徴とするゲル状高分子固体電解質電池。

【請求項3】 前記ゲル状高分子固体電解質は、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、  
t-ブチルパーオキシネオデカノエート、  
t-ヘキシルパーオキシピバレート、  
t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、  
t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、  
t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、  
t-ヘキシルパーオキシネオデカノエートよりなる群から選択される重合開始剤を含んでなるものであることを特徴とする、請求項2記載のゲル状高分子固体電解質電池。

【請求項4】 ゲル状高分子固体電解質を介して正極とカーボン負極とが対向してなる発電体が外装体内に収容されてなるゲル状高分子固体電解質電池の製造方法であって、

正極とカーボン負極とを多孔質体を介して対向させ発電要素となす工程と、

上記発電要素を外装体内に収容する工程と、

発電要素の収容された上記外装体内に、重合性化合物と、電解液と、重合開始剤とを含むプレゲル溶液を注入するプレゲル溶液注入工程と、

プレゲル溶液が注入された上記外装体を加熱してプレゲル溶液をゲル化するゲル化工程と、

を備えることを特徴とするゲル状高分子固体電解質電池の製造方法。

【請求項5】 前記ゲル化工程は、プレゲル溶液が注入された外装体を密閉した後、加熱することを特徴とする

請求項4記載のゲル状高分子固体電解質電池の製造方法。

【請求項6】 前記重合開始剤は、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、  
t-ブチルパーオキシネオデカノエート、  
t-ヘキシルパーオキシピバレート、  
t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、  
t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、  
t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、  
t-ヘキシルパーオキシネオデカノエートよりなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項4または5記載のゲル状高分子固体電解質電池の製造方法。

【請求項7】 前記外装体として、アルミニウムラミネート材よりなる扁平状の外装体を用いることを特徴とする、請求項4、5、または6記載のゲル状高分子固体電解質電池の製造方法。

【請求項8】 前記重合開始剤の濃度は、前記プレゲル溶液に対して0.01重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする、請求項4、5、6、または7記載のゲル状高分子固体電解質電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質に電解液を保持させたゲル状高分子固体電解質電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高分子固体電解質を用いた電池は、漏液等に起因する機器の損傷の恐れがなく、また高分子固体電解質がセパレータを兼ねるので、電池を小型化し易いという特徴を有している。しかし、固体電解質は、液体電解質に比べイオン導電性に劣るとともに、活物質に対する接触性が悪いため、十分な電池容量が得られ難いという課題を有している。そこで近年、このような問題点を克服する手段として、液体電解質と高分子固体電解質とを共に用いたゲル状高分子固体電解質電池が開発され、実用化されつつある。

【0003】ゲル状高分子固体電解質は、ゲル化により高分子の網目構造内に液体電解質を保持させたものであり、従来の固体電解質に比べ活物質との接触性がよく、また液体電解質を含むのでイオン導電性にも優れる。更に、電解液が網目構造内に閉じ込められているので漏液が防止できるとともに、柔軟であるので電池設計における形状自由性が高い。

【0004】このようなゲル状高分子固体電解質電池の作製方法としては、従来、重合性化合物と電解液と重合開始剤とからなるプレゲル溶液を正極や負極に塗布した後、加熱等して電極表面にゲル状高分子固体電解質膜を形成し、しかる後に電池缶等の外装体に収容する方法や、予め作製したゲル状高分子固体電解質膜を正負電極の間に挟み、この状態で外装体に収容する方法が採用さ

れている。

【0005】しかし、ゲル状高分子固体電解質は、電解液が高分子の網目構造内に保持されているとはいえ、製造作業中に圧力が加わったりすると電解液が漏れ出る。また、例えば予め電極板上にゲル状高分子固体電解質膜を形成しておき、この電極板を所定のサイズに切断して使用する方法を採用しようとする、と、切断面から電解液が漏れ出て製造機械を腐食させる等の問題が生じる。この問題を避けるためには当初から電池サイズに合わせたゲル状高分子固体電解質膜付き電極板、またはゲル状高分子固体電解質膜を用意する必要があり、これでは電池を効率よく生産できない。

【0006】また、従来より使用されている過酸化ベンゾイル等の重合開始剤は、電解液が存在すると重合促進作用が弱くなるため、重合硬化反応が十分に進まないとともに、残存する未反応基が電池反応を阻害する原因となるという問題がある。このため、従来技術では十分な性能を有するゲル状高分子固体電解質電池を効率よく生産できないという課題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題に鑑み、高性能なゲル状高分子固体電解質電池を効率よく生産できる手段を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、ゲル状高分子固体電解質を介して正極とカーボン負極とが対向してなる発電体が外装体内に收容されたゲル状高分子固体電解質電池において、前記ゲル状高分子固体電解質が、重合性化合物と、電解液と、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエートよりなる群から選択される重合開始剤と、を含むプレゲル溶液が加熱硬化されてなるものであることを特徴とする。

【0009】上記構成における1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート等の重合開始剤は、電解液の存在の下でも優れた重合促進作用を発揮できるものである。よって、上記構成によると、プレゲル溶液中の重合性化合物が十分に重合硬化され、電解液が高分子の網目構造内に強力に保持されたゲル状高分子固体電解質が形成される。更に、上記重合開始剤の未反応基は、電池反応を阻害することが少ないという特性を有している。以上から、上記構成によると、電解液の漏れに起因する電池性能の劣化や機器の損傷の恐れが少ない、高容量のゲル状高分子固体電解質電池が得られる。

【0010】請求項2記載の発明は、ゲル状高分子固体

電解質を介して正極とカーボン負極とが対向してなる発電体が外装体内に收容されたゲル状高分子固体電解質電池において、上記ゲル状高分子固体電解質が、重合性化合物と電解質とを含むプレゲル溶液を外装体内で加熱硬化して、高分子の網目構造内に電解液を保持させたものであり、かつ前記正極およびカーボン負極と一体的に形成されていることを特徴とする。

【0011】この構成であると、正負電極の間に力学的に無理のない形でゲル状高分子固体電解質を配置できる。そして、このようにして形成し配置されたゲル状高分子固体電解質は、液体電解質（電解液）をも含むものであるのでイオン導電性に優れ、しかも正負両電極表面に十分馴染んだ状態で重合硬化されているので、電極表面とゲル状高分子固体電解質との密着性にも優れる。以上から、上記構成によると、外部応力に対する抵抗性に優れるとともに、サイクル劣化の少ない電池容量の大きな電池が得られる。

【0012】請求項3記載の発明は、請求項2記載のゲル状高分子固体電解質電池において、前記ゲル状高分子固体電解質が、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエートよりなる群から選択される重合開始剤を含んでなるものであることを特徴とする。

【0013】上記したように、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート等の重合開始剤は、電解液の存在の下でも優れた重合促進作用を発揮し、また未反応基が電池反応を阻害することも少ないので、この構成によると、放電容量の高い層高性能なゲル状高分子固体電解質が得られる。

【0014】請求項4記載の発明は、ゲル状高分子固体電解質を介して正極とカーボン負極とが対向してなる発電体が外装体内に收容されてなるゲル状高分子固体電解質電池の製造方法であって、正極とカーボン負極とを多孔質体を介して対向させ発電要素となす工程と、上記発電要素を外装体内に收容する工程と、発電要素の收容された上記外装体内に、重合性化合物と、電解液と、重合開始剤とを含むプレゲル溶液を注入するプレゲル溶液注入工程と、プレゲル溶液が注入された上記外装体を加熱してプレゲル溶液をゲル化するゲル化工程と、を備えることを特徴とする。

【0015】この構成において、上記多孔質体は、プレゲル溶液を吸収・保持するように作用する部材である。この多孔質体を正極とカーボン負極との間に介在させた状態で外装体内に入れ、プレゲル溶液を注入すると、プレゲル溶液が多孔質体に浸透し保持される。したがって、この外装体を加熱すると、正極とカーボン負極との

間に確実にゲル状高分子固体電解質を形成・配置することができる。そして、このようにして形成されたゲル状高分子固体電解質は、電解液を含むのでイオン導電性に優れ、かつ電極表面に密着したものとなる。よって、放電容量等の電池性能が顕著に向上する。

【0016】ここで、上記における加熱温度としては、80℃以下が好ましく、より好ましくは40℃～80℃とするのがよい。80℃を超える温度であると、電解質塩や重合開始剤が分解する恐れが生じる一方、40℃未

満であると、重合が十分に進まなくなるからである。

【0017】請求項5記載の発明は、請求項4記載のゲル状高分子固体電解質電池の製造方法において、前記ゲル化工程が、プレゲル溶液が注入された外装体を密閉した後、加熱することを特徴とする。

【0018】密閉により発電要素が外部環境と遮断され、その後は外部環境条件（例えば湿度、酸素の存在等）に配慮する必要がなくなるので、加熱硬化作業が容易になる。また、密閉により外装体の形状（電池形状）が確定するので、この段階で重合硬化すると、電池の形状安定性を向上させることができるからである。

【0019】請求項6記載の発明は、請求項4または5記載のゲル状高分子固体電解質電池の製造方法において、前記重合開始剤が、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエートよりなる群から選択されたものであることを特徴とする。

【0020】上述したように、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート等の重合開始剤は、重合促進作用等に優れるので、過酸化ベンゾイル等の従来の重合開始剤を用いた場合に比べ、電池性能（特に放電容量）を顕著に向上させることができるので、この構成によると一層優れた性能のゲル状高分子固体電解質電池が得られる。

【0021】請求項7記載の発明は、請求項4、5、または6記載のゲル状高分子固体電解質電池の製造方法において、前記外装体として、アルミニウムラミネート材よりなる扁平状の外装体を用いたことを特徴とする。

【0022】アルミニウムラミネート材は柔軟であるので、このような材質を用いた電池であると、形状自由度が高いので、限定された空間（例えば機器内の遊び空間）に実装し易くなる。しかし、液体電解質を用いた形状自由度の高い電池では、電解液の偏りや漏液による機器の破損といった問題が生じ易くなる。これに対し、上記構成の電池であると、このような問題が生じない。つまり、アルミニウムラミネート材よりなる扁平状の外装体を用い、これに本発明方法を適用すると、一層使い勝

手性のよい電池が構成できることになる。

【0023】また、外装体内でプレゲル溶液を重合硬化してゲル状高分子固体電解質となす本発明製造方法であると、扁平状の外装体内に発電体を収納するための作業が容易になるので、電池の生産性が高まるという効果もある。

【0024】請求項8記載の発明は、請求項4、5、6、または7記載のゲル状高分子固体電解質電池の製造方法において、前記重合開始剤の濃度が、前記プレゲル溶液に対して0.01重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする。

【0025】後記図3で明らかにするが、重合開始剤の添加濃度と放電容量とは相関があり、重合開始剤をプレゲル溶液に対して0.01重量%以上、5重量%以下の範囲で添加すると、顕著に放電容量が高まる。

【0026】

【実施の形態】以下、実施例に基づいて本発明の実施の形態を明らかにする。

【0027】初めに、図1および図2を参照しながら、本発明の実施の形態にかかる高分子固体電解質電池の全体構造を説明する。図1は電池の正面図であり、符号1は正極集電体、2は負極集電体、3は外装体の本体部、4は外装体の上シール部、5は外装体の下シール部を示す。また、図2は、図1のA-A矢視断面における模式図であり、符号10は正極、11は負極、12は多孔質体に保持形成されたゲル状高分子固体電解質である（多孔質体は不図示）。なお、図2の1～5は、図1の1～5と同様な部材である。

【0028】上記構造の電池は次のようにして作製された。

#### 正極

700℃～900℃の温度で熱処理したリチウム含有二酸化コバルトと黒鉛粉末（導電剤）とケッチェンブラック（導電剤）とフッ素樹脂（結着剤）とを、90：3：2：5の重量比で混合したものをドクターブレード法によりアルミニウム箔（厚み20μm）からなる正極集電体1の両面に塗布した。その後、100～150℃で真空熱処理して正極となした。この正極の活物質層片面の厚みは80μmであり、電極面積は52cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0029】負極

活物質としての黒鉛粉末（平均粒径5～50μm）と、結着剤であるフッ素樹脂とを95：5の重量比で混合したものを、ドクターブレード法により銅箔（厚み16μm）からなる負極集電体2の片面に塗布した。その後、100～150℃で真空熱処理して負極となした。負極活物質層の厚み（片面のみ）は65μmであり、電極面積は58cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0030】電池の組立

ポリプロピレン／変性ポリプロピレン／アルミニウム／

変性ポリプロピレン／ポリプロピレンからなる5層構造のアルミニウムラミネート材を2つ折りにして重ね合わせ、上シール部4以外の部分をシールした。なお、図1は長手方向に平行するシール部を省略して描いてある。

【0031】上記負極の活物質層側に多孔質ポリエチレンフィルム（多孔質体）を重ね合わせ2つ折りにして、その内側に上記正極を挟み込み（この状態のものを発電要素をいう）電池外装体に挿入後（図2参照）、上シール部4を熱融着してシールし、プレゲル溶液3mlを外装体に注入した。次いで、下シール部5をシール（熱融着）し、しかる後、外装体を60℃で1時間加熱してプレゲル溶液を重合・硬化した。

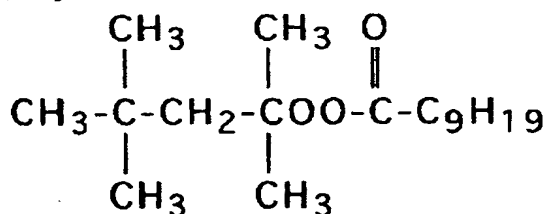
【0032】上記プレゲル溶液としては、ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量500）と、エチレンカーボネイト：ジエチルカーボネイト＝3：7（体積比）の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/L濃度で溶解した溶液とを重量比1：10の割合で混合し、さらにこれに重合開始剤を所定量加えて混合する方法により調製したものをを用いた。

【0033】上述のようにして以下に記載する各実施例および各比較例のゲル状高分子固体電解質電池を作製した。以下では上記製造方法で記述しなかった条件のみを記述する。

【0034】〔実施例1～8〕重合開始剤として、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート（化1）を用い、これを0.005重量%（50ppm）、0.01重量%（100ppm）、0.1重量%（1000ppm）、0.2重量%（2000ppm）、0.5重量%（5000ppm）、1重量%（10000ppm）、5重量%（50000ppm）、または10重量%（100000ppm）添加してなるプレゲル溶液を用いたこと以外は上記と同様にして、実施例1～8にかかるゲル状高分子固体電解質電池を作製した。この電池の理論容量は127mAhであった。

【0035】

【化1】

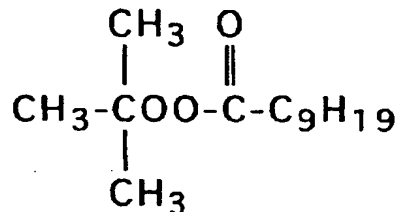


1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート

【0036】〔実施例9～16〕重合開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデカノエート（化2）を用いたこと以外は上記実施例1～8と同様にして、実施例9～16を作製した。

【0037】

【化2】

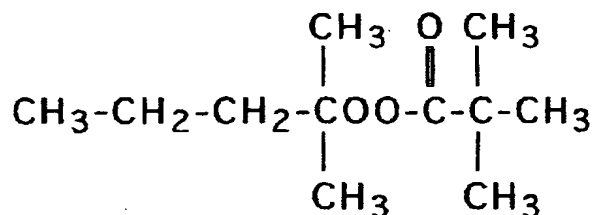


t-ブチルパーオキシネオデカノエート

【0038】〔実施例17～24〕重合開始剤としてt-ヘキシルパーオキシピバレート（化3）を用いたこと以外は上記実施例1～8と同様にして、実施例17～24を作製した。

【0039】

【化3】

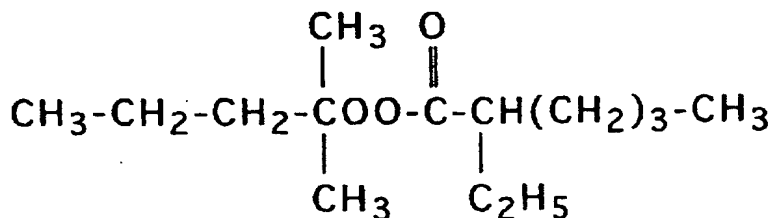


t-ヘキシルパーオキシピバレート

【0040】〔実施例25～32〕重合開始剤としてt-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（化4）を用いたこと以外は上記実施例1～8と同様にして、実施例25～32を作製した。

【0041】

【化4】



t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノート

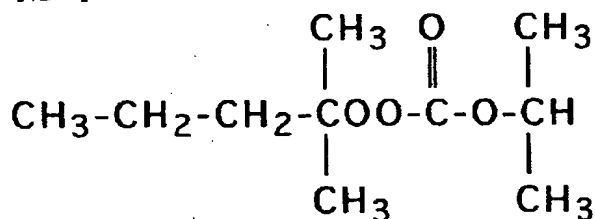
【0042】〔実施例33～40〕重合開始剤として t 【0045】

ーヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート 10 【化6】

(化5)を用いたこと以外は上記実施例1～8と同様にして、実施例33～40を作製した。

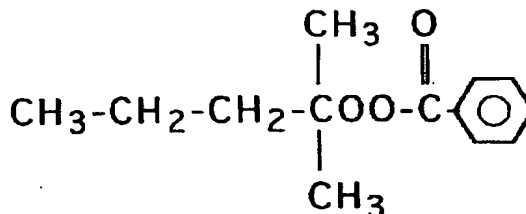
【0043】

【化5】



t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート

【0044】〔実施例41～48〕重合開始剤として t  
ーヘキシルパーオキシベンゾエート (化6)を用いたこと  
と以外は上記実施例1～8と同様にして、実施例41～  
48を作製した。

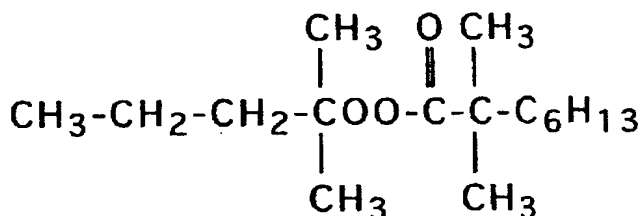


t-ヘキシルパーオキシベンゾエート

20 【0046】〔実施例49～56〕重合開始剤として t  
ーヘキシルパーオキシネオデカノエート (化7)を用い  
たこと以外は上記実施例1～8と同様にして、実施例4  
9～56を作製した。

【0047】

【化7】



t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート

【0048】〔比較例1～5〕重合開始剤として過酸化  
ベンゾイルを用い、その添加量を0.005重量% (5  
0ppm)、0.01重量% (100ppm)、0.2  
重量% (2000ppm)、5重量% (50000ppm)、10重量% (100000ppm) 用いたこと以  
外は上記実施例1と同様にして、比較例1～5を作製し  
た。

【0049】(放電容量の測定) 以上で作製した各電池  
について、室温で1C定電流、4.1V定電圧で充電を  
行ったのち、放電終止電圧が2.75Vになるまで1C  
定電流で放電するという条件で放電容量を測定した。そ  
の結果を重合開始剤濃度と放電容量との関係で重合開始  
剤の種類毎に図3に示した。

【0050】図3から明らかなごとく、重合開始剤とし  
て1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオ 50

デカノエート (化1)、t-ブチルパーオキシネオデカ  
ノエート (化2)、t-ヘキシルパーオキシピバレート  
(化3)、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノ  
エート (化4)、t-ヘキシルパーオキシイソプロピル  
モノカーボネート (化5)、t-ヘキシルパーオキシベ  
ンゾエート (化6)、t-ヘキシルパーオキシネオデカ  
ノエート (化7)を用いた実施例群電池の放電容量は、  
重合開始剤として過酸化ベンゾイルを用いた比較例群電  
池に比較して、大幅に放電容量が大きくなった。そし  
て、この放電容量は、プレゲル溶液に対する重合開始剤  
の添加量が100ppm (0.01重量%)～5000  
0ppm (5重量%)の範囲において大きく、特に10  
000ppm (0.1重量%)～100000ppm (1重  
量%)の範囲において顕著に大きくなることが認められ  
た。

【0051】以上の結果から、重合開始剤として従来より使用されている過酸化ベンゾイルに代えて、化1～化7の重合開始剤を使用すると、好適なゲル状高分子固体電解質が得られることがわかる。また、これらの重合開始剤をプレゲル溶液に対して0.01重量%～5重量%、より好ましくは0.1重量%～1重量%添加してプレゲル溶液となし、このプレゲル溶液を外装体内で重合硬化させる手段により、正負両電極の間にゲル状高分子固体電解質を配置すると、電池容量を顕著に高めることができることがわかる。

【0052】〔その他の事項〕本発明にかかるゲル状高分子固体電解質電池の構成材料である正極、カーボン負極、重合性化合物、電解液等は、上記に記載したものに限定されない。上記以外の正極活物質としては、例えば $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ が使用でき、負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出できる各種の炭素材料が使用できる。また、重合性化合物としては、例えばポリエチレングリコールジアクリレートなどのアクリル化合物が使用でき、電解液としては、例えばエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などの溶質を溶かした溶液などが使用できる。

【0053】更に、上記実施例における外装体はアルミニウムラミネート材からなるものに限定されない。また5層構造に限定されるものでもない。但し、柔軟で形状自由性が大きいことからアルミニウムラミネート外装体が好ましく、この場合、腐食防止と電気絶縁性の保持のため、アルミニウム層を樹脂層で覆った3層構造以上のものが好ましく、より好ましくは集電体に対する接着性が高まることから、集電体に対向する面の樹脂層を酸変性ポリプロピレンで構成するのがよい。なお、アルミニウムラミネート外装体の各層の厚みは、特に限定される

ものではないが、一般には10～100 $\mu\text{m}$ とする。

#### 【0054】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明では1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート等の重合開始剤を添加してなるプレゲル溶液を電池外装体内部で加熱硬化させる手段により、互いに対向する正負電極の間にゲル状高分子固体電解質を配置する。このような手段であると、正負両電極の表面に密着したゲル状高分子固体電解質が形成でき、しかも力学的に無理を生じさせることなく、ゲル状高分子固体電解質を正負両電極の間に形成配置できる。

【0055】また、本発明で使用する1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート等の重合開始剤は、電解液の存在下においても優れた重合促進作用を発揮するとともに、電池反応に及ぼす悪作用が少ない。

【0056】以上から、本発明によると、放電容量やサイクル特性に優れた高性能なゲル状高分子固体電解質電池が生産効率よく製造できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】アルミニウムラミネート材からなる偏平状の外装体を用いた本発明にかかるゲル状高分子固体電解質電池の外観を示す正面図である。

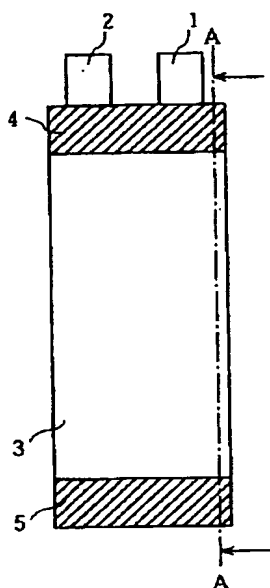
【図2】図1のA-A線における断面模式図である。

【図3】各種重合開始剤について、プレゲル溶液に対する添加量と電池放電容量との関係を表すグラフである。

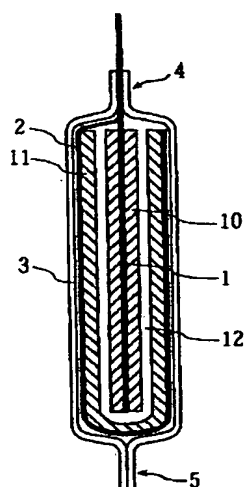
#### 【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 負極集電体
- 3 ラミネート外装体
- 4 上シール部
- 5 下シール部
- 10 正極
- 11 負極
- 12 ゲル状高分子固体電解質

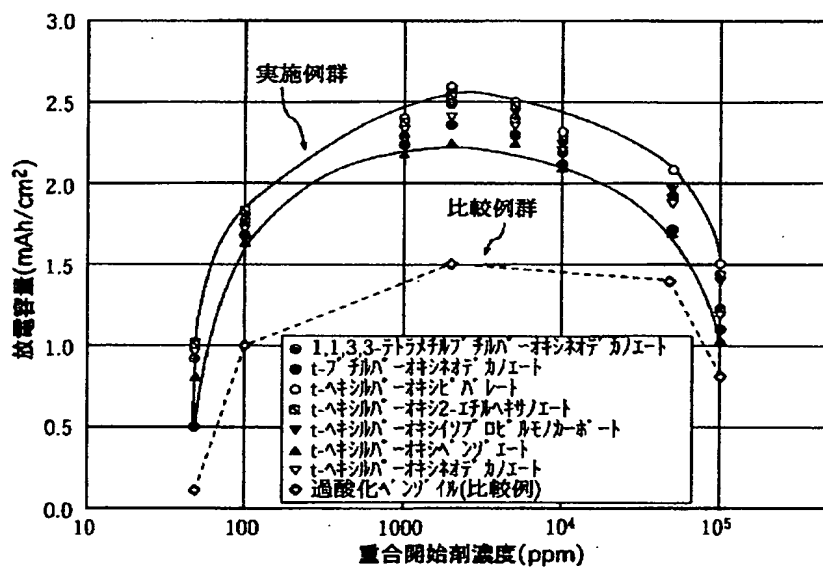
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 中根 育朗

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 生川 訓

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内



\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the gel solid polymer electrolyte cell by which the generation-of-electrical-energy object with which a positive electrode and a carbon negative electrode come to counter through a gel giant-molecule solid electrolyte was held in the sheathing inside of the body said gel solid polymer electrolyte A polymerization nature compound, the electrolytic solution, and 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, T-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, The gel solid polymer electrolyte cell characterized by the pregel solution containing the polymerization initiator chosen from the group which consists of t-hexyl peroxy benzoate and t-hexylperoxy neodecanoate being the thing which comes to carry out heat hardening.

[Claim 2] It is the gel solid polymer electrolyte cell characterized by carrying out heat hardening of the pregel solution with which the above-mentioned gel solid polymer electrolyte contains a polymerization nature compound and an electrolyte in the gel solid polymer electrolyte cell by which the generation of electrical energy object with which a positive electrode and a carbon negative electrode come to counter through a gel giant molecule solid electrolyte was held in the sheathing inside of the body in a sheathing body , making the electrolytic solution hold in the network structure of a giant molecule , and being formed in one with said positive electrode and the carbon negative electrode .

[Claim 3] Said gel giant-molecule solid electrolyte is a gel solid polymer electrolyte cell according to claim 2 characterized by being the thing which comes to contain the polymerization initiator chosen from the group which consists of 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, t-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-hexyl peroxy benzoate, and t-hexylperoxy neodecanoate.

[Claim 4] It is the manufacture approach of a gel solid polymer electrolyte cell of coming to hold the generation-of-electrical-energy object with which a positive electrode and a carbon negative electrode come to counter through a gel giant-molecule solid electrolyte in the sheathing inside of the body. The process which a positive electrode and a carbon negative electrode are made to counter through a porous body, and is made with a generation-of-electrical-energy element, To the process which holds the above-mentioned generation-of-electrical-energy element in the sheathing inside of the body, and the above-mentioned sheathing inside of the body in which the generation-of-electrical-energy element was held, a polymerization nature compound, The manufacture approach of the gel solid polymer electrolyte cell characterized by having the pregel solution impregnation process of pouring in the pregel solution containing the electrolytic solution and a polymerization initiator, and the gelation process which heats the above-mentioned sheathing object with which the pregel solution was poured in, and gels a pregel solution.

[Claim 5] Said gelation process is the manufacture approach of the gel solid polymer electrolyte cell according to claim 4 characterized by heating after sealing the sheathing object with which the pregel solution was poured in.

[Claim 6] Said polymerization initiator is the manufacture approach of the gel solid polymer electrolyte cell according to claim 4 or 5 characterized by being chosen from the group which

consists of 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, t-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-hexyl peroxy benzoate, and t-hexylperoxy neodecanoate.

[Claim 7] The manufacture approach of claims 4 and 5 characterized by using the sheathing object of the shape of flat [ which consists of an aluminum laminatē material ] as said sheathing object, or a gel solid polymer electrolyte cell given in six.

[Claim 8] The concentration of said polymerization initiator is the manufacture approach of claims 4, 5, and 6 characterized by being 0.01 % of the weight or more and 5 % of the weight or less to said pregel solution, or a gel solid polymer electrolyte cell given in seven.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the gel solid polymer electrolyte cell which made the electrolytic solution hold to a solid polymer electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the cell using a solid polymer electrolyte does not have fear of breakage on the device resulting from a liquid spill etc. and a solid polymer electrolyte serves as a separator, it has the description of being easy to miniaturize a cell. However, since its contact nature to an active material is bad while a solid electrolyte is inferior to ion conductivity compared with a liquid electrolyte, it has the technical problem that sufficient cell capacity is hard to be obtained. Then, the gel solid polymer electrolyte cell using both the liquid electrolyte and the solid polymer electrolyte as a means to conquer such a trouble in recent years is being developed and put in practical use.

[0003] A gel solid polymer electrolyte makes a liquid electrolyte hold in the network structure of a macromolecule by gelation, and since contact nature with an active material is good and contains a liquid electrolyte compared with the conventional solid electrolyte, it is excellent also in ion conductivity. Furthermore, since the electrolytic solution is shut up in the network structure, while being able to prevent a liquid spill, since it is flexible, the configuration free nature in a cell design is high.

[0004] After applying to a positive electrode or a negative electrode conventionally the pregel solution which consists of a polymerization nature compound, the electrolytic solution, and a polymerization initiator as the production approach of such a gel solid polymer electrolyte cell, heating etc. is carried out, the gel solid polymer electrolyte film is formed in an electrode surface, and the approach of holding in after an appropriate time at sheathing objects, such as a cell can, and the approach of sandwiching the gel solid polymer electrolyte film produced beforehand between the forward negative electrodes, and holding in a sheathing object in this condition are adopted.

[0005] However, although the electrolytic solution is held in the network structure of a macromolecule, if a pressure is added during fabrication operation, the electrolytic solution will leak and come out of a gel solid polymer electrolyte. Moreover, the gel solid polymer electrolyte film is beforehand formed, for example on the electrode plate, if it is going to adopt the approach of cutting and using this electrode plate for predetermined size, the electrolytic solution will leak, it will come out from a cutting plane, and the problem of making a manufacture machine corrode etc. will arise. In order to avoid this problem, it is necessary to prepare the electrode plate with the gel solid polymer electrolyte film set by cell size from the beginning, or the gel solid polymer electrolyte film, and now, a cell cannot be produced efficiently.

[0006] Moreover, polymerization initiators, such as a benzoyl peroxide currently used conventionally, have the problem that the unreacted radical which remains becomes the cause which checks a cell reaction while a polymerization hardening reaction does not fully progress, since a polymerization acceleration operation will become weak if the electrolytic solution exists. For this reason, the technical problem that the gel solid polymer electrolyte cell which has engine performance sufficient with the conventional technique was not efficiently producible occurred.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention tends to offer a means by which a highly efficient gel solid polymer electrolyte cell is efficiently producible, in view of the above-mentioned technical problem.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, invention according to claim 1 In the gel solid polymer electrolyte cell by which the generation-of-electrical-energy object with which a positive electrode and a carbon negative electrode come to counter through a gel giant-molecule solid electrolyte was held in the sheathing inside of the body Said gel giant-molecule solid electrolyte A polymerization nature compound, the electrolytic solution, and 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, T-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, The pregel solution containing the polymerization initiator chosen from the group which consists of t-hexyl peroxy benzoate and t-hexylperoxy neodecanoate is characterized by being the thing which comes to carry out heat hardening.

[0009] Polymerization initiators, such as 1, 1 and 3 in the above-mentioned configuration, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, can demonstrate the polymerization acceleration operation excellent also in the bottom of the existence of the electrolytic solution. Therefore, according to the above-mentioned configuration, polymerization hardening of the polymerization nature compound in a pregel solution is fully carried out, and the gel solid polymer electrolyte with which the electrolytic solution was powerfully held in the network structure of a macromolecule is formed. Furthermore, it has the property that the unreacted radical of the above-mentioned polymerization initiator has checking [ little ] a cell reaction. As mentioned above, according to the above-mentioned configuration, the gel solid polymer electrolyte cell of high capacity with little fear of degradation of the cell engine performance or breakage on a device resulting from a liquid spill of the electrolytic solution is obtained.

[0010] In the gel solid polymer electrolyte cell by which the generation-of-electrical-energy object with which a positive electrode and a carbon negative electrode come to counter through a gel giant-molecule solid electrolyte was held in the sheathing inside of the body , the above-mentioned gel solid polymer electrolyte carries out heat hardening of the pregel solution containing a polymerization nature compound and an electrolyte in a sheathing body , the electrolytic solution is made to hold in the network structure of a giant molecule , and invention according to claim 2 is characterized by be formed in one with said positive electrode and the carbon negative electrode .

[0011] A gel solid polymer electrolyte can be dynamically arranged in the gap of the forward negative electrode in the impossible form which is not as it is this configuration. And since the gel solid polymer electrolyte which did in this way, formed and has been arranged also contains a liquid electrolyte (electrolytic solution), it is excellent in ion conductivity, and since polymerization hardening is carried out in the condition of moreover having got used to a positive/negative two-electrodes front face enough, it is excellent also in the adhesion of an electrode surface and a gel solid polymer electrolyte. As mentioned above, according to the above-mentioned configuration, while excelling in the resistance over external force, a cell with a big cell capacity with little cycle degradation is obtained.

[0012] Invention according to claim 3 is characterized by being the thing which comes to contain the polymerization initiator chosen from the group which said gel macromolecule solid electrolyte becomes from 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, t-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-hexyl peroxy benzoate, and t-hexylperoxy neodecanoate in a gel solid polymer electrolyte cell according to claim 2.

[0013] As described above, since it is also rare for polymerization initiators, such as 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, to demonstrate the polymerization acceleration operation excellent also in the bottom of the existence of the electrolytic solution, and for an unreacted radical to check a cell reaction, according to this configuration, a gel solid polymer electrolyte highly efficient one layer with a high discharge capacity is obtained.

[0014] Invention according to claim 4 is the manufacture approach of a gel solid polymer electrolyte cell of coming to hold the generation-of-electrical-energy object with which a positive electrode and a carbon negative electrode come to counter through a gel giant-molecule solid electrolyte in the sheathing inside of the body. The process which a positive electrode and a carbon negative electrode are made to counter through a porous body, and is made with a generation-of-electrical-energy element, To the process which holds the above-mentioned generation-of-electrical-energy element in the sheathing inside of the body, and the above-mentioned sheathing inside of the body in which the generation-of-electrical-energy element was held, a polymerization nature compound, It is characterized by having the pregel solution impregnation process of pouring in the pregel solution containing the electrolytic solution and a polymerization initiator, and the gelation process which heats the above-mentioned sheathing object with which the pregel solution was poured in, and gels a pregel solution.

[0015] Setting in this configuration, the above-mentioned porous body is a member which acts so that a pregel solution may be absorbed and held. If it puts into the sheathing inside of the body in the condition of having made this porous body intervening between a positive electrode and a carbon negative electrode and a pregel solution is poured in, a pregel solution will permeate a porous body and will be held. Therefore, if this sheathing object is heated, a gel solid polymer electrolyte can be certainly formed and arranged between a positive electrode and a carbon negative electrode. And the gel solid polymer electrolyte formed by doing in this way becomes what was excellent in ion conductivity since the electrolytic solution was included, and was stuck to the electrode surface. Therefore, cell engine performance, such as discharge capacity, improves notably.

[0016] Here, as whenever [ in the above / stoving temperature ], 80 degrees C or less are desirable, and it is good to consider as 40 degrees C – 80 degrees C more preferably. While a possibility that an electrolyte salt and a polymerization initiator may decompose that it is the temperature exceeding 80 degrees C arises, it is because a polymerization will not fully progress that it is less than 40 degrees C.

[0017] In the manufacture approach of a gel solid polymer electrolyte cell according to claim 4, invention according to claim 5 is characterized by heating, after said gelation process seals the sheathing object with which the pregel solution was poured in.

[0018] Since a generation-of-electrical-energy element is intercepted by sealing with an external environment and it becomes unnecessary to consider external-environment conditions (for example, existence of humidity and oxygen etc.) after that, a heat hardening activity becomes easy. Moreover, it is because the configuration (cell configuration) of a sheathing object is decided by sealing, so the configuration stability of a cell can be raised if polymerization hardening is carried out in this phase.

[0019] Invention according to claim 6 is characterized by being chosen from the group which said polymerization initiator becomes from 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, t-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-hexyl peroxy benzoate, and t-hexylperoxy neodecanoate in the manufacture approach of a gel solid polymer electrolyte cell according to claim 4 or 5.

[0020] As mentioned above, since polymerization initiators, such as 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, can raise the cell engine performance (especially discharge capacity) notably compared with the case where the conventional polymerization initiators, such as a benzoyl peroxide, are used since it excelled in the polymerization acceleration operation etc., according to this configuration, the gel solid polymer electrolyte cell of the further excellent engine performance is obtained.

[0021] Invention according to claim 7 is characterized by using the sheathing object of the shape of flat [ which consists of an aluminum laminate material ] as said sheathing object in the manufacture approach of claims 4 and 5 or a gel solid polymer electrolyte cell given in six.

[0022] Since the configuration degree of freedom is high in it being a cell using such construction material since the aluminum laminate material is flexible, it becomes easy to mount in the limited space (for example, gas hold up in a device). However, by the cell with a high configuration degree of freedom using a liquid electrolyte, it becomes easy to produce problems, such as a bias of the electrolytic solution, and breakage of the device by liquid spill. On the other hand, such a problem

does not arise that it is the cell of the above-mentioned configuration. That is, when this invention approach is applied to this using the sheathing object of the shape of flat [ which consists of an aluminum laminate material ], a cell with much more sufficient user-friendliness nature can be constituted.

[0023] Moreover, since the activity for containing a generation-of-electrical-energy object to the flat-like sheathing inside of the body as it is this invention manufacture approach which carries out polymerization hardening of the pregel solution in a sheathing body, and is made with a gel solid polymer electrolyte becomes easy, it is effective in the productivity of a cell increasing.

[0024] Invention according to claim 8 is characterized by the concentration of said polymerization initiator being 0.01 % of the weight or more and 5 % of the weight or less to said pregel solution in the manufacture approach of claims 4, 5, and 6 or a gel solid polymer electrolyte cell given in seven.

[0025] Although clarified by after-mentioned drawing 3 , if the addition concentration and discharge capacity of a polymerization initiator have correlation and a polymerization initiator is added to a pregel solution in 0.01 % of the weight or more and 5% of the weight or less of the range, discharge capacity will increase notably.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is clarified based on an example.

[0027] The whole solid polymer electrolyte cell structure concerning the gestalt of operation of this invention is explained referring to introduction, drawing 1 , and drawing 2 . Drawing 1 is the front view of a cell, in a sign 1, the body section of a sheathing object and 4 show the sheathing object top seal section, and, as for a positive-electrode charge collector and 2, 5 shows the bottom seal section of a sheathing object, as for a negative-electrode charge collector and 3. Moreover, drawing 2 is a mimetic diagram in the A-A view cross section of drawing 1 , and a sign 10 is the gel solid polymer electrolyte with which a positive electrode and 11 were carried out at the negative electrode, and maintenance formation of 12 was carried out at the porous body (a porous body is un-illustrating). In addition, 1-5 of drawing 2 are the same member as 1-5 of drawing 1 .

[0028] The cell of the above-mentioned structure was produced as follows.

What mixed the lithium content diacid-ized cobalt, graphite powder (electric conduction agent) and KETCHIEN black (electric conduction agent) which were heat-treated at the temperature of 700 degrees C - 900 degrees C of positive electrodes, and a fluororesin (binder) by the weight ratio of 90:3:2:5 was applied to both sides of the positive-electrode charge collector 1 which consists of aluminium foil (thickness of 20 micrometers) with a doctor blade method. Then, vacuum heat treatment was carried out at 100-150 degrees C, and it made with the positive electrode. the thickness of active material layer one side of this positive electrode — 80 micrometers — it is — an electrode surface product — 52cm<sup>2</sup> it was .

[0029] What mixed the graphite powder (mean particle diameter of 5-50 micrometers) as a negative-electrode active material and the fluororesin which is a binder by the weight ratio of 95:5 was applied to one side of the negative-electrode charge collector 2 which consists of copper foil (thickness of 16 micrometers) with a doctor blade method. Then, vacuum heat treatment was carried out at 100-150 degrees C, and it made with the negative electrode. the thickness (only one side) of a negative-electrode active material layer — 65 micrometers — it is — an electrode surface product — 58cm<sup>2</sup> it was .

[0030] The aluminum laminate material of five layer systems which consist of the assembly polypropylene / denaturation polypropylene / aluminum / denaturation polypropylene / polypropylene of a cell was used as 2 chip boxes, and the seal of the parts other than superposition and top seal section 4 was carried out. In addition, drawing 1 omits the seal section which is parallel to a longitudinal direction, and is drawn.

[0031] The above-mentioned positive electrode was put between that inside (a generation-of-electrical-energy element is said for the thing of this condition), after inserting in a cell sheathing object (refer to drawing 2 ), the top seal section 4 was carried out thermal melting arrival, and carried out [ the porosity polyethylene film (porous body) was turned on the active material layer side of the above-mentioned negative electrode at the two superposition chip box, ]

the seal, and 3ml of pregel solutions was poured into the sheathing object. Subsequently, the seal (thermal melting arrival) of the bottom seal section 5 was carried out, after an appropriate time, the sheathing object was heated at 60 degrees C for 1 hour, and the polymerization and hardening of a pregel solution were done.

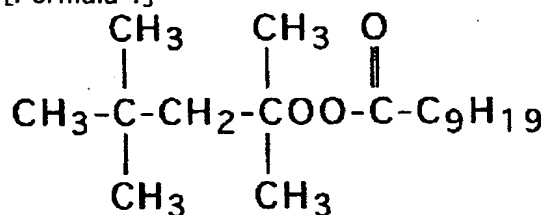
[0032] As the above-mentioned pregel solution, it is LiPF<sub>6</sub> to polyethylene-glycol diacrylate (molecular weight 500) and the mixed solvent of ethylene carbonate:diethyl carbonate =3:7 (volume ratio). The solution which dissolved by one mol / L concentration was mixed at a rate of the weight ratio. 1:10, and what prepared the polymerization initiator by the specified quantity, in addition the approach of mixing to this further was used.

[0033] The gel solid polymer electrolyte cell of each example indicated below as mentioned above and each example of a comparison was produced. Below, only the conditions which were not described by the above-mentioned manufacture approach are described.

[0034] [Examples 1-8] 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate (\*\* 1) is used as a polymerization initiator. This 0.005 % of the weight (50 ppm), 0.01 % of the weight (100 ppm), 0.1 % of the weight (1000 ppm), 0.2 % of the weight (2000 ppm), It is made to be the same as that of the above except having used 0.5 % of the weight (5000 ppm), 1 % of the weight (10000 ppm), 5 % of the weight (50000 ppm), or the pregel solution that comes to carry out addition 10% of the weight (100000 ppm). The gel solid polymer electrolyte cell concerning examples 1-8 was produced. The geometric capacity of this cell was 127mAh(s).

[0035]

[Formula 1]

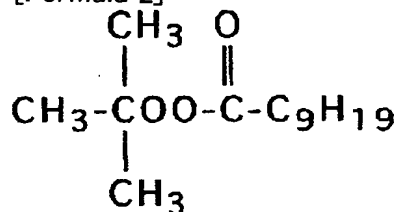


1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート

[0036] [Examples 9-16] The examples 9-16 as well as the above-mentioned examples 1-8 were produced except having used t-butylperoxy neodecanoate (\*\* 2) as a polymerization initiator.

[0037]

[Formula 2]

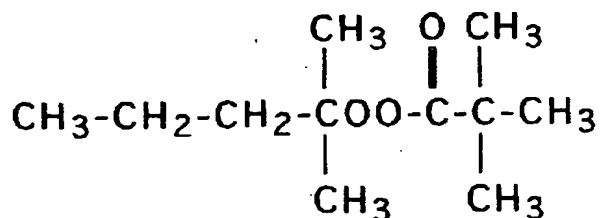


t-ブチルペルオキシネオデカノエート

[0038] [Examples 17-24] The examples 17-24 as well as the above-mentioned examples 1-8 were produced except having used t-hexyl peroxy pivalate (\*\* 3) as a polymerization initiator.

[0039]

[Formula 3]

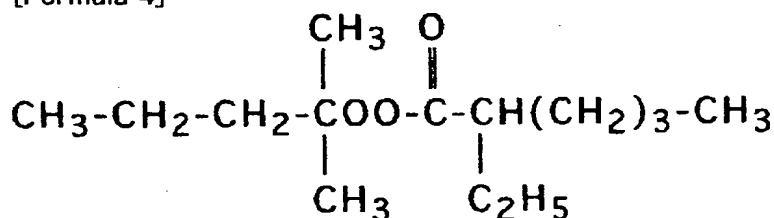


t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノート

[0040] [Examples 25-32] The examples 25-32 as well as the above-mentioned examples 1-8 were produced except having used t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate (\*\* 4) as a polymerization initiator.

[0041]

[Formula 4]

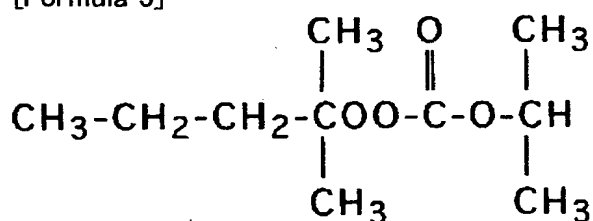


t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノート

[0042] [Examples 33-40] The examples 33-40 as well as the above-mentioned examples 1-8 were produced except having used t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO (\*\* 5) as a polymerization initiator.

[0043]

[Formula 5]

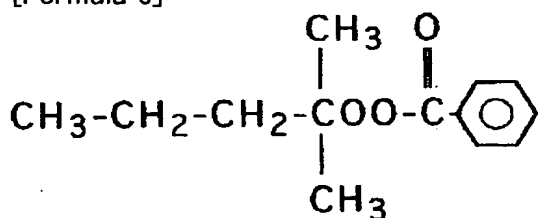


t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート

[0044] [Examples 41-48] The examples 41-48 as well as the above-mentioned examples 1-8 were produced except having used t-hexyl peroxy benzoate (\*\* 6) as a polymerization initiator.

[0045]

[Formula 6]



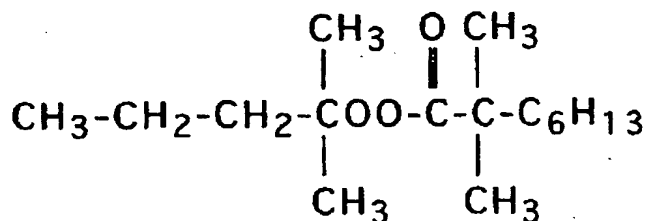
t-ヘキシルパーオキシベンゾート

[0046] [Examples 49-56] The examples 49-56 as well as the above-mentioned examples 1-8 were produced except having used t-hexylperoxy neodecanoate (\*\* 7) as a polymerization initiator.

[0047]

[Formula 7]





t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート

[0048] [Examples 1-5 of a comparison] The examples 1-5 of a comparison were produced for the addition like the above-mentioned example 1 5% of the weight (50000 ppm) 0.2% of the weight (2000 ppm) 0.01% of the weight (100 ppm) 0.005% of the weight (50 ppm) except having used 10% of the weight (100000 ppm), using a benzoyl peroxide as a polymerization initiator.

[0049] (Measurement of discharge capacity) About each cell produced above, discharge capacity was measured on the conditions of discharging by 1C constant current after charging according to 1C constant current and 4.1V constant voltage at the room temperature until discharge final voltage was set to 2.75V. The relation between polymerization initiator concentration and discharge capacity showed the result to drawing 3 for every class of polymerization initiator.

[0050] As a polymerization initiator so that clearly from drawing 3 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate (\*\* 1), T-butylperoxy neodecanoate (\*\* 2), t-hexyl peroxy pivalate (\*\* 3), t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate (\*\* 4), t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO (\*\* 5), As compared with the example group cell of a comparison by which the benzoyl peroxide was used for the discharge capacity of the example group cell using t-hexyl peroxy benzoate (\*\* 6) and t-hexylperoxy neodecanoate (\*\* 7) as a polymerization initiator, discharge capacity became large substantially. And this discharge capacity had the large addition of the polymerization initiator to a pregel solution in the range of 100 ppm (0.01 % of the weight) - 50000 ppm (5 % of the weight), and having become large notably in the range of 1000 ppm (0.1 % of the weight) - 10000 ppm (1 % of the weight) especially was admitted.

[0051] When it replaces with the benzoyl peroxide currently conventionally used as a polymerization initiator and the polymerization initiator of \*\* 1 —izing 7 is used from the above result, it turns out that a suitable gel solid polymer electrolyte is obtained. Moreover, a means to add these polymerization initiators more preferably to a pregel solution 0.1 % of the weight to 1% of the weight 0.01 % of the weight to 5% of the weight, and to carry out polymerization hardening of a pregel solution, and nothing and this pregel solution in a sheathing body shows that cell capacity can be raised notably, when a gel solid polymer electrolyte is arranged between positive/negative two electrodes.

[0052] [Other matters] The positive electrode which is the component of the gel giant-molecule solid electrolyte cell concerning this invention, a carbon negative electrode, a polymerization nature compound, the electrolytic solution, etc. are not limited to what was indicated above. As positive active material other than the above, they are LiNiO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, and LiFeO<sub>2</sub>, for example. It can be used and occlusion and various kinds of carbon materials which can be emitted can use a lithium ion as a negative-electrode active material. moreover — as a polymerization nature compound — acrylic compounds, such as for example, polyethylene-glycol diacrylate, — it can be used — as the electrolytic solution — the mixed solvent of organic solvents, such as ethylene carbonate, vinylene carbonate, and propylene carbonate, these, and low-boiling point solvents, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, and ethoxy methoxyethane, — LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, and LiCF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub> etc. — the solution which melted the solute can be used.

[0053] Furthermore, the sheathing object in the above-mentioned example is not limited to what consists of an aluminum laminate material. Moreover, it is not limited to five layer systems, either. However, since it is maintenance of corrosion prevention and electric insulation in this case, since the adhesive property over a charge collector increases more preferably, it is good [ it is flexible, and / since configuration free nature is large, an aluminum lamination sheathing object is desirable

and / the thing more than the three-tiered structure which covered the aluminum layer in the resin layer is desirable, and ] to constitute the resin layer of the field which counters a charge collector from acid denaturation polypropylene. In addition, although especially the thickness of each class of an aluminum lamination sheathing object is not limited, generally it is set to 10-100 micrometers.

[0054]

[Effect of the Invention] As explained above, in this invention, a gel solid polymer electrolyte is arranged between the forward negative electrodes which counter mutually with the means to which heat hardening of the pregel solution which adds polymerization initiators, such as 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, and becomes is carried out inside a cell sheathing object. The formation arrangement of the gel solid polymer electrolyte can be carried out between positive/negative two electrodes, without being able to form the gel solid polymer electrolyte stuck to the front face of positive/negative two electrodes as it is such a means, and moreover producing unreasonableness dynamically.

[0055] Moreover, while polymerization initiators, such as 1, 1 and 3 which are used by this invention, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, demonstrate the polymerization acceleration operation which was excellent under existence of the electrolytic solution, there are few bad operations exerted on a cell reaction.

[0056] As mentioned above, according to this invention, the highly efficient gel solid polymer electrolyte cell excellent in discharge capacity or a cycle property can manufacture with sufficient productive efficiency.

---

[Translation done.]